



TITLE:

Theoretical investigations of solid solutions
and hydrogenation of Ti-V based
compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Otani, Noriko

CITATION:

Otani, Noriko. Theoretical investigations of solid solutions and hydrogenation of Ti-V based compounds. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20368>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2020-07-09に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	大谷 紀子
論文題目	Theoretical investigations of solid solutions and hydrogenation of Ti-V based compounds (Ti-V 系化合物の固溶状態及び水素化特性の理論解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、第一原理計算を主とする理論解析により Ti-V 系水素吸蔵合金の固溶状態および水素化特性について論じた結果をまとめたものであり、5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、研究の目的と対象材料について一般的な特徴をまとめ、論文全体の流れを概括している。まず、研究対象として燃料電池自動車の次世代水素燃料タンク用材料を扱う旨を述べている。現行の燃料電池自動車に搭載されている高圧水素タンクはガソリン車と同等の走行性能を実現するが、高圧水素の製造・輸送に技術的困難があることから、水素吸蔵材料を使用した次世代タンクの実用化が望まれている。本論文ではその候補材料として Ti-V 系合金の解析を行っている。これらの合金は広い組成域で体心立方構造を取り、水素化すると螢石型構造の二水素化物になる。合金と二水素化物の間に中間水素化物が存在するが、これらの構造はよく分かっていない。Ti-V 系合金の水素化特性は組成によって顕著に変化することが知られている。このため、使用目的に応じて組成を最適化することで、高性能の材料が得られると考えられる。しかし、実験的に組成を最適化するのが困難であることから、本研究では第一原理計算を用い、数値解析による Ti-V 系合金の材料設計への寄与を目指している。</p>			
<p>第 2 章では、第一原理計算とクラスター展開法による Ti-V 二水素化物中の金属原子の固溶状態解析について述べている。Ti-V 系合金では有効水素吸蔵量が低下する現象（死蔵）が知られている。その詳細なメカニズムは分かっていないが、空孔や格子欠陥、不純物元素、金属原子の規則配置などが関係する可能性があると考えられている。本研究ではこのうち、金属原子の固溶状態に注目している。実験的には Ti-V 二水素化物の金属原子はランダム固溶と予想される一方で、不均質さを指摘するデータも知られており、詳細は明らかになっていない。そこで、金属原子が面心立方格子点上で取り得る配置を網羅的に探索し、生成エネルギーを比較して安定性を評価した。探索対象は螢石型構造の基本単位格子を基準とし、最大 16 金属原子を含む全配置で、第一原理計算とクラスター展開から生成エネルギーを算出・比較した。結果、Ti-V 二水素化物系で 9 個の規則基底構造が特定された。これらの構造は Ti、V 層が積み重なった層状構造を有し、とくに V 二原子層を含むものが安定であった。各相互作用の寄与を調べたところ、このような層状構造は二体の相互作用の影響により安定化されるが、V 二原子層が現れるのは三体以上の相互作用の寄与によることが分かった。実際の水素化過程でこれらの基底構造が出現するかを確認するため、モンテカルロ法により規則-不規則相転移温度を見積もったところ、460 K 以下となった。得られた基底構造とランダム固溶モデルの格子定数を実験値と比較したところ、ランダム固溶モデルが実験の傾向を再現した。Ti-V 合金は 1300 K 以上という高温域で合成されているため、実際のサンプルではランダム相が優勢になっていると考えられる。さらに二水素化物付近の組成で、水素原子の抜けやすさが金属原子の配位環境によって変化するか確認したところ、固溶状態よりも最近接原子の組成が影響すると分かった。このため、死蔵の原因としては金属原子の固溶状態ではなく、粒界や転位について検討する必要があると考察している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	大谷 紀子
<p>第3章では、V-H系の水素化物の構造解析と平衡水素圧解析について述べている。VからVH_2に至る水素化過程には複数の中間水素化物があり、圧力・組成等温線に少なくとも二つの平衡プラトーが現れることが知られている。ここでは主要な水素化反応を(i)$\text{V}\cdot\text{VH}_{0.5}$、(ii)$\text{VH}\cdot\text{VH}_2$と仮定し、これらの反応における平衡水素圧を検討している。第一原理計算から平衡水素圧を見積もるためには、化合物の正確な構造を知る必要がある。実験的に$\text{VH}_{0.5}$とVHは体心正方格子に近い構造を取ると推定されており、水素サイトは四面体(T)と八面体(O)サイトが候補として挙げられているが、とくにVHでは詳細な構造は分かっていない。そこで$\text{VH}_{0.5}$とVHの構造モデルを網羅的に作成し、エネルギーの安定性から最安定構造を解析した。電子系のエネルギーのみを指標とした場合、いずれの水素化物もT規則サイトを水素が占有した構造が安定だったが、振動のエネルギーの寄与を考慮すると、水素がO規則サイトを占有した構造が最安定となった。ゼロ点振動のエネルギーは水素化物中の水素割合の増加にあわせて線形に増加しており、金属水素化物の安定構造探索を行う際に重要な要素となっていることが分かった。構造探索で得た中間水素化物の構造を用いて反応(i)と(ii)の平衡水素圧を算出したところ、実験値を良く再現することが分かった。但し、VHの格子定数については実験的に予想される値と異なっており、さらなる検討が必要と判断している。本研究で用いた手法は金属の種類を問わず適用可能であり、他の水素吸蔵合金の水素化過程の平衡水素圧も第一原理計算から予測できる可能性があると結論している。</p> <p>第4章では第3章の手法を応用し、Ti-V-Mn系について平衡水素圧と組成の関係を解析している。$\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$合金とその周辺組成合金は二段階に水素化し、一水素化物は面心正方格子で水素がOサイトを占有した構造であると知られている。合金と水素化物中の金属原子はランダム固溶状態にあると仮定して計算モデルを作成し、平衡水素圧を算出した。Ti-V系合金のような侵入型水素吸蔵合金では、互いに類似した構造を有する水素化物の体積と平衡水素圧の間に線形関係が見られることが知られている。Ti-V-Mn系では計算からも概ねその傾向が再現できることが分かった。一方、$\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$合金にGaを微量添加したところ、Ti-V-Mn-Ga系では体積と平衡水素圧が線形関係を示したが、Ti-V-Mn系に比べ圧力値が著しく高くなった。水素原子と金属原子の平均最近接距離を調べたところ、遷移元素に比べてGaは明らかに水素から離れた位置にあった。このため、Ga微量添加で水素化物中の水素-金属配位に局所的な歪みが生じ、水素化物が不安定化したことが高い平衡水素圧を示した要因と考察している。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、Ti-V 系水素吸蔵合金の固溶状態および水素化特性について、第一原理計算を主とする理論解析により論じた結果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. Ti-V 二水素化物の金属原子の固溶状態について、クラスター展開法を用いた解析から、460 K 以下で 9 種の基底構造が存在することが分かった。
2. V-H 系の中間水素化物の構造を検討し、この結果を用いて平衡水素圧を算出した。振動のエネルギーを考慮した計算を行うことで、実験データの傾向を再現可能であると分かった。
3. $\text{Ti}_{1.0}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}$ 合金とその周辺組成および Ga 添加合金について平衡水素圧を算出した。平衡圧と水素化物の体積には線形関係が見られたが、Ga を添加すると微量でも平衡水素圧が大幅に上昇することを確認した。

これらの理論的検討から、Ti-V 系合金の水素化特性や構造の検討において、第一原理計算は有用な知見を与えることが示された。本論文は、Ti-V 系合金に限らず、金属水素化物の特性を予測するうえで有用な手法を示しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 平成 29 年 3 月 23 日以降